

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3340021号

(P3340021)

(45)発行日 平成14年10月28日 (2002.10.28)

(24)登録日 平成14年8月16日 (2002.8.16)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

B 23 K 35/26

識別記号

310

F I

B 23 K 35/26

310 A

請求項の数 2 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平8-91814
(22)出願日	平成8年3月22日 (1996.3.22)
(65)公開番号	特開平9-253882
(43)公開日	平成9年9月30日 (1997.9.30)
審査請求日	平成12年3月14日 (2000.3.14)

(73)特許権者	000199197 千住金属工業株式会社 東京都足立区千住橋戸町23番地
(73)特許権者	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者	村田 敏一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(72)発明者	野口 博司 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(72)発明者	岸田 貞雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
審査官	鈴木 稔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鉛フリーはんだ合金

1

## (57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zn 6重量%を超える10重量%以下、Bi 10~30重量%、Ag 0.05~2重量%、残部Snからなり、しかも液相線温度が200°C以下であるとともにピーク温度が170°C以上であることを特徴とする鉛フリーはんだ合金。

【請求項2】 前記合金には、Pが0.001~1重量%添加されていることを特徴とする請求項1記載の鉛フリーはんだ合金。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、鉛を全く含有せず、しかも従来のSn-Pb共晶はんだに近い特性を有するはんだ合金に関する。

【0002】

10

2

【従来の技術】 電子機器のはんだ付けに用いられるはんだ合金としては、Sn-Pb合金が一般的であり、古来より長い間使用されてきていた。Sn-Pb合金は、共晶組成(63Sn-Pb)の融点が183°Cという低いものであり、そのはんだ付け温度は230~240°Cという熱に弱い電子部品に対しては熱損傷を与えることがない温度である。しかもSn-Pb合金は、はんだ付け性が極めて良好であるとともに、液相線温度と固相線温度間の温度差がなく、はんだ付け時に直ぐに凝固して、はんだ付け部に振動や衝撃が加わってもヒビ割れや剥離を起こさないという優れた特長を有している。

【0003】 一般に、テレビ、ビデオ、ラジオ、テープレコーダー、コンピューター、複写機のような電子機器は、故障したり、古くなつて使い勝手が悪くなつたりした場合は、廃棄処分される。これらの電子機器は、外枠

やプリント基板がプラスチックのような合成樹脂であり、また導体部やフレームが金属製であるため、焼却処分ができず、ほとんどが地中に埋められている。

【0004】ところで近年、ガソリン、重油等の石化燃料の多用により、大気中に硫黄酸化物が大量に放出され、その結果、地上に降る雨は酸性雨となっている。酸性雨は地中に埋められた電子機器のはんだを溶出させて地下に染み込み、地下水を汚染するようになる。このように鉛を含んだ地下水を長年飲用していると、人体に鉛分が蓄積され、鉛毒を起こす虞が出てくる。このような機運から、電子機器業界では鉛を含まないはんだ、所謂「鉛フリーはんだ合金」の出現が望まれてきている。

【0005】従来より鉛フリーはんだ合金としてSn主成分のSn-Ag合金やSn-Sb合金はあった。Sn-Ag合金は、最も溶融温度の低い組成がSn-3.5Agの共晶組成で、溶融温度が221°Cである。この組成のはんだ合金のはんだ付け温度は260~280°Cというかなり高い温度であり、この温度ではんだ付けを行うと熱に弱い電子部品は熱損傷を受けて機能劣化や破壊等を起こしてしまうものである。またSn-Sb合金は、最も溶融温度の低い組成がSn-5Sbであるが、この組成の溶融温度は、固相線温度が235°C、液相線温度が240°Cという高い温度であるため、はんだ付け温度は、Sn-3.5Ag合金よりもさらに高い280~300°Cとなり、やはり熱に弱い電子部品を熱損傷させてしまうものである。

【0006】このようにSn-Ag合金やSn-Sb合金は溶融温度が高いため、これらの合金の溶融温度を下げる手段を講じたはんだ合金が多数提案されている。

(参照：特開平6-15476号公報、同6-344180号公報、同7-1178号公報、同7-40079号公報)

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで電子部品を熱損傷させないはんだ付け温度としては、250°C以下が適当であり、この温度ではんだ付けするためには、はんだ合金の液相線温度は200°C以下が望ましい。しかしながら、液相線温度を下げる手段を講じた従来のはんだ合金でも液相線温度を200°C以下にすることは困難であるばかりでなく、たとえ液相線温度を200°C以下にすることことができたとしても、合金が凝固する温度が低くすぎて、はんだ付け後にはんだ合金が凝固するまでに時間がかかり、はんだ付け直後に少しでも振動や衝撃（以下、振動等という）を受けると、はんだ付け部にヒビ割れが起こってしまうものであった。また従来の鉛フリーはんだ合金において液相線温度を下げ、凝固する温度を液相線温度に近付けたとしても、はんだ付け後の接着強度に弱いという問題があった。

【0008】本発明は、液相線温度が200°C以下であるとともに、凝固する温度が液相線温度に近く、しかも

はんだ付け後の接着強度が強いという鉛フリーはんだ合金を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】Sn主成分でSn-Pb合金の共晶に近い溶融温度を有する合金としては、Sn-9Zn（共晶温度：199°C）があるが、Sn-9Znは、はんだとして使用した場合、機械的強度が弱いという欠点があった。そこでSn-9Znの機械的強度を向上させるためにAg、Cu等を添加したものもあるが、これらの金属を添加して機械的強度を強くすると、溶融温度が高くなり、はんだ付け時に電子部品を熱損傷させてしまうことになる。

【0010】そこで本発明者等は、鉛を含まないSn主成分のはんだで最も溶融温度の低いSn-Zn系はんだ合金を利用し、機械的強度を強くするとともに、溶融温度を上げないことについて鋭意研究を重ねた結果、Sn-Zn系はんだ合金にAgとBiを同時に添加すれば溶融温度を上げずに機械的強度を向上できることを見いだし本発明を完成させた。

【0011】本発明は、Zn 6重量%を超える10重量%以下、Bi 10~30重量%、Ag 0.05~2重量%、残部Snからなり、しかも液相線温度が200°C以下であるとともにピーク温度が170°C以上であることを特徴とする鉛フリーはんだ合金である。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】一般に、合金を溶融した状態から冷却していくと、液体中に固体を晶出し始める液相線温度と、全てが完全に凝固し終わる固相線温度に熱の大きな放出がある。これを示差熱分析してみると液相線温度と固相線温度のところでチャートは山形となる。

【0013】しかるに、合金成分が三成分以上になると液相線温度と固相線温度の間に固相線温度よりも熱の放出の多い温度があり、固相線温度に至らないうちに、この温度でほとんどが凝固してしまうことがある。このような合金を示差熱分析してみると、液相線温度と固相線温度の間に固相線温度よりも熱放出の大きな山形のチャートを描くところから、この熱放出の大きい温度をピーク温度と称している。このピーク温度の大きい合金は、固相線温度まで下がらなくても、ほとんどが凝固して実質的な固相線温度となるものである。ピーク温度は170°C以上であれば、固相線温度がさらに低くところにあっても、はんだ合金として充分使用可能となる。

【0014】本発明では、Sn-Pb共晶はんだと同等の特性を有するはんだ合金とすべく開発したものであり、溶融温度、即ち液相線温度とピーク温度はSn-Pb合金の共晶温度である183°C近辺となるようにしてある。本発明で好ましい液相線温度は200°C以下である。はんだの液相線温度が200°C以下であれば、Sn-Pbの共晶組成のはんだと同様にはんだ付け温度を250°C以下とすることができ、電子部品への熱影響が少

なくなる。

【0015】一般にはんだ合金は、固相線温度がなるべく液相線温度に近いものがよい。その理由は、固相線温度が低くてはんだ付け後にはんだが凝固するまでに時間がかかると、その間にはんだ付け部に多少の振動等が加わった場合、完全に凝固していないはんだ付け部にヒビ割れを生じさせてしまうからである。ところでSn-Zn系合金にBiを大量に添加すると液相線温度が下がるが、固相線温度はSn-Biの共晶温度である135°Cが出てきてしまう。しかしながらSn-Zn-Bi系はんだ合金は、適宜な組合せを選択することにより、固相線温度が135°Cであってもピーク温度を170°C以上にすることができる。

【0016】従って、はんだ合金の固相線温度がたとえ低くて、液相線温度と固相線温度間の温度差が大きくて、ピーク温度を液相線温度に近付けるようにすればSn-Pb共晶はんだと同等に使用できるようになる。

【0017】本発明は、Zn 6重量%を超える10重量%以下、Bi 10~30重量%、Ag 0.05~2重量%、残部Snからなるはんだ合金であり、この組成範囲内で適宜な配合率にすると、ピーク温度が170°C以上、液相線温度が200°C以下のはんだ合金を得ることができる。この合金では、固相線温度としてSn-Biの共晶温度である135°Cが出てくるが、ピーク温度を180°C近くにすることができる。従って、本発明のはんだ合金でのんだ付け時、はんだ合金は凝固する時間が早く、冷却時に振動等を受けてもはんだ付け部にヒビ割れは起こらない。

【0018】はんだの機械的特性については、接合強度がはんだ合金自身の引張り強度と略一致するものであるため、或る程度の引張り強度を有していなければならぬ。電子機器のはんだ付け用として必要な引張り強度は5Kgf/mm<sup>2</sup>以上である。

【0019】またはんだ合金に要求される特性としては、伸びがある。はんだ合金に液相線温度やピーク温度を下げるためにBiを大量に添加すると、はんだ合金は脆くなる。この脆さの傾向は伸びで判断でき、伸びが大きい程、脆さが少ないものである。本発明のはんだ合金は、伸びが10%以上となるものを使用して脆さが出ないようにする。

【0020】

【実施例】本発明で、Znの添加量が2重量%より少なかったり、10重量%よりも多くなったりすると、本発明が目的とする液相線温度を200°C以下にすることができなくなる。

【0021】また本発明で、Biの添加量が10重量%よりも少ないとSn-Zn系の液相線温度を200°C以下に下げることができず、しかるに30重量%を越えて添加すると伸びが少なくなつて脆さが出てきてしまう。

【0022】Agは機械的強度を改善するとともに、S

n-Zn合金の耐食性を向上させる効果がある。Agは0.05重量%より少ない添加では、これらの効果が現れず、しかるに2重量%を越えて添加すると、液相線温度が急激に上昇してしまい、はんだ付け温度が高くなつて電子部品に熱損傷を与えるようになる。

【0023】Znは非常に酸化しやすい金属であるため、Znを含むはんだ合金を溶融させると、優先的に酸化され、はんだ付け時に多量にZnの酸化物が発生してはんだ付け不良を起こすことがある。そのためZnを含むはんだ合金にPを添加すると、Pは溶融したはんだ合金の表面に薄い膜を形成し、はんだ合金が直接空気と触れるのを妨げて、はんだ合金自体が酸化するのを抑制することができる。Pの添加量は0.001重量%より少ないと酸化抑制の効果が現れず、しかるに1重量%よりも多くなるとはんだ付け性を害するようになる。

【0024】ここで本発明の代表的な実施例について記す。

【0025】○実施例1

Zn 8重量%、Bi 11重量%、Ag 0.1重量%、残部Snからなるはんだ合金は、固相線温度が164°C、ピーク温度が189°C、液相線温度が195°Cであり、このはんだ合金を自動はんだ付け装置のはんだ槽に入れ、はんだ合金の温度を250°Cにしてプリント基板のはんだ付けを行ったところ、熱による電子部品の損傷や劣化はなかった。はんだ合金自体の引張り強度は11.6Kgf/mm<sup>2</sup>であり、この値は充分電子機器のはんだ付けに使用できるものである。また伸びも12%であるため、はんだ付け後の振動等によるヒビ割れの心配もない。

【0026】○実施例2

Zn 9重量%、Bi 16重量%、Ag 0.2重量%、残部Snからなるはんだ合金は、固相線温度が135°C、ピーク温度が185°C、液相線温度が193°Cであり、はんだ付け温度は250°Cで電子部品に対する熱影響もなかった。また引張り強度は11.4Kgf/mm<sup>2</sup>という強い値である。伸びは10%と少し下がるが、はんだ付け後の振動等によるヒビ割れは何ら問題のない値である。

【0027】○実施例3

Zn 10重量%、Bi 20重量%、Ag 0.2重量%、P 0.01重量%、残部Snからなるはんだ合金は、固相線温度が136°C、ピーク温度が180°C、液相線温度が187°Cであり、はんだ付けを240°Cで行ったところ、電子部品に対する熱影響はなかった。またこのはんだ合金をはんだ槽で溶融させたとき、実施例1、2よりも酸化物の発生量が少なく、酸化物回収作業が少なくて済むものであった。

【0028】実施例および比較例を表1に示す。

【0029】

【表1】

	成分(質量%)							溶融温度(°C)			引張強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	備考
	Sn	Zn	Bi	Ag	In	P	その他	S-T	P-T	L-T			
実施例	1 残	8 —	11 —	0.1 —	— —	— —	— —	184 135	189 185	195 193	11.6 11.4	12 10	
	2 残	9 —	16 —	0.2 —	— —	— —	— —	135 138	185 180	193 187	11.4 11.7	10 10	
	3 残	10 —	20 —	0.2 —	— 0.01	— —	— —	138 157	180 187	187 193	11.7 11.1	10 14	
	4 残	8 —	13 —	0.1 —	— —	— —	— —	157 135	187 178	193 183	11.1 11.7	14 11	
	5 残	8 —	22 —	0.3 —	— —	— —	— —	135 134	178 183	183 189	11.7 11.7	10 10	
	6 残	7 —	18 —	0.3 —	— 0.01	— —	— —	134 182	183 183	189 183	11.7 6.7	10 1	
比較例	1 残	9 —	— —	— 3.5	— —	— —	— —	199 221	— —	199 221	5.8 4.8	63 52	公知合金
	2 残	— —	— —	— —	— —	— —	— —	221 235	— —	221 240	4.8 4.2	52 50	公知合金
	3 残	— —	— —	— —	— —	— —	— —	235 153	— —	240 240	4.2 5.5	50 10	公知合金
	4 残	— —	— 10	— —	— 10	— —	— —	153 133	— —	197 197	5.5 8.0	10 2	特開平7-1178号
	5 残	— —	— 20	— 5	— —	— —	— —	Ga0.5 Sb2	— —	197 183	8.0 6.7	2 1	特開平7-40079号
	6 残	5 —	14 —	2 —	— —	— —	— —	182 182	— —	183 183	6.7 6.7	1 1	特開平7-51883号

※ S-T: 固相線温度  
P-T: ピーク温度  
L-T: 液相線温度

【0030】実施例におけるはんだ合金は、はんだ付け温度を250°C以下にすることができるため電子部品への熱影響がなく、またピーク温度が液相線温度に近いため、はんだ付け後のヒビ割れが起きにくく、さらに電子部品のはんだ付けに要求される引張り強度と伸びを有している。

【0031】比較例1、2、3、4、5、6は引張り強度が充分でなく、はんだ付け後の信頼性に劣るものである。また比較例2、3、4は液相線温度が高いため、はんだ付け温度も高くせざるを得ず、電子部品に対する熱損傷が心配される。比較例4、5は固相線温度が低く、はんだ付け後の冷却時にヒビ割れの虞がある。比較例5、6は伸びが少ないため、電子機器に組み込み後、衝\*

\*撃を受けると剥離しやすくなる。

【0032】

【発明の効果】以上説明した如く、本発明のはんだ合金は、Sn主成分であるにもかかわらず、液相線温度が200°C以下、ピーク温度が170°C以上で液相線温度に近いという従来のSn-Pb共晶合金に類似の溶融温度を有しているものであるため、はんだ付け温度も電子部品に熱損傷を与えるほど高くしなくても済むものであり、さらに機械的強度に強いばかりでなく、適當な伸び率を有しているため、はんだ付け後にヒビ割れを起こしにくいという従来のSn主成分の鉛フリーはんだ合金にない優れた特長を有するものである。

## フロントページの続き

(72)発明者 田口 稔孫  
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属工業株式会社内

(72)発明者 堀 隆志  
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属工業株式会社内

(72)発明者 大石 良  
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属工業株式会社内

(56)参考文献 特開 平8-164495 (J P, A)  
特開 平9-85484 (J P, A)  
特開 平8-164496 (J P, A)  
特開 平7-51883 (J P, A)  
特開 昭59-189096 (J P, A)  
特開 昭54-128459 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.CI., D B名)

B23K 35/26

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09253882 A**

(43) Date of publication of application: **30.09.97**

(51) Int. Cl

**B23K 35/26  
C22C 13/02  
H05K 3/34**

(21) Application number: **08091814**

(22) Date of filing: **22.03.96**

(71) Applicant: **SENJU METAL IND CO  
LTD MATSUSHITA ELECTRIC IND  
CO LTD**

(72) Inventor: **MURATA TOSHIICHI  
NOGUCHI HIROSHI  
KISHIDA SADAO  
TAGUCHI NARUTOSHI  
HORI TAKASHI  
OISHI MAKOTO**

**(54) LEAD FREE SOLDERING ALLOY**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To lower a soldering temp. by specifying a composition of the lead free soldering alloy having Sn principal ingredient so as to eliminate thermal damage to electronic parts, be strong in mechanical strength and hardly causes cracking.

**SOLUTION:** The lead free soldering alloy contains 2-10wt% Zn, 10-30wt% Bi, 0.05-2wt% Ag and the balance Sn, further has 2200°C liquidus temp. and 3170°C peak temp. By this method, the soldering alloy has not only excellent mechanical strength but appropriate elongation percentage, further has a feature of hardly causing crack.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

**BEST AVAILABLE COPY**